

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C09D 133/06, 143/04	A1	(11) 国際公開番号 WO00/23533 (43) 国際公開日 2000年4月27日(27.04.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05793</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月20日(20.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/298613 1998年10月20日(20.10.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) クラリアント インターナショナル リミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.)(CH/CH) CH4132 ムッテンツ 1、ロートハウスシュトラッセ 61 MuttENZ, (CH)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 村瀬直一(MURASE, Naokazu)(JP/JP) 〒437-1412 静岡県小笠郡大東町千浜353番地7号 クラリアントポリマー株式会社 静岡テクニカルセンター内 Sizuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: COATING COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 コーティング組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A coating composition which, when applied to a paper surface, gives a coated paper excellent in various properties including gloss, water resistance, solvent resistance, heat resistance, thermal blocking resistance, and ink receptivity and also in suitability for recycling. The coating composition comprises: a hydrosol obtained by dispersing particles of a synthetic resin having carboxyl and alkoxysilyl groups into water and neutralizing the emulsion with an alkali; and a colloidal silica.</p>		

(57)要約

本発明の目的は、紙表面に塗布することにより、光沢性、耐水性、耐溶剤性、耐熱性、耐熱ブロッキング性、インク受容性等の諸性質に優れ、かつリサイクル性にも優れたコーティング紙が得られるコーティング組成物の提供することにある。本発明のこの目的は、カルボキシル基およびアルコキシシリル基を有する合成樹脂粒子を水に分散させてなる合成樹脂エマルジョンを、アルカリによって中和することにより得られたハイドロゾルエマルジョンと、コロイダルシリカと、を含んでなる、コーティング組成物により達成される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TC	トーゴ
BJ	ベナン	CN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	CW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CN	中国	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CR	コスタ・リカ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
		KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

コーティング組成物

〔発明の背景〕

発明の分野

本発明は、コーティング紙を製造するために基材表面へ塗布されるコーティング組成物に関する。

背景技術

従来より紙は生活必需品であり、多くの用途に使用されてきた。近時、用途に応じた加工および処理を紙に施し、例えばコーティングやラミネート等を紙に施し、耐水性、光沢性、耐溶剤性、耐熱性等の諸性質に優れた付加価値の高い加工紙を得ることが盛んである。

昨今、コンピューターなどのOA機器の増加により、インクジェット方式によるプリンターが普及し、写真などの高画質のカラープリントが多く行われるようになってきている。インクジェット方式の記録紙は、光沢性、耐水性等の物性に優れていることその他、インク受容性にも優れていることが必要である。このため、インクジェット用記録紙の表面に用いるコーティング組成物には、インクジェット方法に用いられる水性インクに対するインク受容性を向上させる目的で、親水性のバインダー成分にシリカ等が配合されることが多い。一方で、前記コーティング組成物を適用した記録紙は、耐水性が十分でないという問題がある。

そこで、インクジェット用記録紙の耐水性を向上させる目的で種々の検討が行われている。例えば、記録紙用のコーティング組成物に、耐水性に優れたバインダーと、コロイダルシリカとを配合することにより、記録紙におけるインク受容性と耐水性とを両立させることが提案されている。

しかしながら、このような記録紙は、インク受容性および耐水性には優れるものの、リサイクル性に乏しいという問題がある。近時、エコロジーに対する意識が高まるにつれて、紙のリサイクル化が重要な課題となってきている。前記した

ような記録紙は、リサイクルにコストがかかるという問題がある。

[発明の概要]

本発明者等は、今般、特定のハイドロゾルエマルジョンと、コロイダルシリカとを含んでなるコーティング組成物によれば、優れた光沢性、耐水性、耐溶剤性、耐熱性、耐熱ブロッキング性、およびインク受容性等に優れた記録紙を得ることができるとの知見を得た。また、本発明者等は、このようなコーティング組成物を塗布して得られたコーティング紙は、アルカリ下で容易に溶解させることができ、使用後に再生用廃棄物として処理する際のリサイクル性にも優れているとの知見も得た。本発明は、このような知見に基づくものである。

従って、本発明は、優れた光沢性、耐水性、耐溶剤性、耐熱性、耐熱ブロッキング性、およびインク受容性等の特性を有し、かつリサイクル性にも優れたコーティング紙を調製することができるコーティング組成物の提供をその目的としている。

本発明によるコーティング組成物は、カルボキシル基およびアルコキシシリル基を有する合成樹脂粒子を水に分散させてなる合成樹脂エマルジョンを、アルカリによって中和することにより得られたハイドロゾルエマルジョンと、コロイダルシリカと、を含んでなるものである。

[発明の具体的説明]

コーティング組成物

本発明によるコーティング組成物は、紙のコーティング、特に、高光沢性、耐水性、耐熱性、インクジェットプリンターでのインク受容性等が求められる紙のコーティング組成物として非常に有用である。本発明のコーティング組成物でコーティングされた紙は、使用後において容易にリサイクルすることができる。

本発明によるコーティング組成物においては、合成樹脂粒子が有するアルコキシシリル基により、合成樹脂粒子とコロイダルシリカとが複合化して、コロイダルシリカ複合ハイドロゾルエマルジョンが形成される。そして、この複合体の存在によって、コーティング組成物が塗布された紙が、優れた光沢性、耐水性、耐

溶剤性、耐熱性等を有することとなる。さらに、リサイクル処理の際、この複合体はアルカリ下で膨潤・溶解するのでリサイクルも容易になると考えられる。

本発明によるコーティング組成物は、特定のハイドロゾルエマルジョンとコロイダルシリカとを少なくとも含んでなるものである。

(a) ハイドロゾルエマルジョン

本発明において用いられるハイドロゾルエマルジョンは、カルボキシル基およびアルコキシシリル基を有する合成樹脂粒子を水に分散させてなる合成樹脂エマルジョンを、アルカリにより中和することにより得られたものである。

本発明において、合成樹脂エマルジョンは、(メタ) アクリル酸アルキルエステルと、エチレン性不飽和カルボン酸と、ラジカル重合性不飽和結合を有するオルガノアルコキシシランとを少なくとも用いて、これらを乳化重合させることによって得ることができる。また、このような合成樹脂エマルジョンは、(メタ) アクリル酸アルキルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸とを少なくとも用いて、これらを乳化重合させた後、これにラジカル重合性不飽和結合を有さないオルガノアルコキシシランを混合することによっても得ることができる。

このとき乳化重合の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜決定することができる。従って、このような乳化重合法としては、例えば、重合缶に、水、乳化剤としての界面活性剤、および単量体(モノマー)成分を仕込み、昇温して、適宜、前記重合開始剤等を加えて重合を進行させるバッチ重合法；重合缶に、水、および乳化剤としての前記ラジカル重合性界面活性剤を仕込み、昇温して、単量体(モノマー)成分を滴下するモノマー滴下法；または、前記モノマー滴下法において、滴下する前記単量体(モノマー)成分を予め乳化剤として界面活性剤と水とで乳化させた後、滴下する乳化モノマー滴下法などが挙げられる。

このようにして乳化重合を行うことにより、カルボキシル基およびアルコキシシリル基を有する合成樹脂粒子を水に分散させてなる合成樹脂エマルジョンが得られる。

得られた合成樹脂エマルジョンをアルカリによって中和することによって、ハイドロゾルエマルジョンが得られる。このとき、中和は、慣用の中和方法および操作を適宜選択することにより行うことができる。使用されるアルカリの種類、

およびその使用量等については、特に制限は無く、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、使用可能なアルカリとしては、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア等が例示ができる。

本発明においては（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、前記合成樹脂エマルジョンにおける合成樹脂の骨格を形成する単量体であり、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。このような（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、*n*-，*t*-，*i s o*-の各ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

本発明においては、コーティング組成物を塗布した紙のアルカリ下での膨潤性および溶解性が良好で、そのためその紙のリサイクル性に優れる点で、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましい。このように、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしてヒドロキシル基含有のものを使用すると、得られる合成樹脂エマルジョンは、カルボキシル基およびアルコキシシリル基の各基の他に、ヒドロキシル基をさらに有することとなる。従って、本発明によるコーティング組成物において使用される合成樹脂エマルジョンとしては、このように合成樹脂エマルジョン中の合成樹脂粒子がさらにヒドロキシル基を有するものであることが好ましい。

このようなヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、コーティング組成物を塗布した紙がアルカリ下での

膨潤性・溶解性に優れる点で、ヒドロキシエチルメタクリレート、およびヒドロキシプロピルメタクリレートが好ましい。

ヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステルの使用量としては、ハイドロゾルエマルジョンの不揮発分100重量部に対し、1～30重量部用いることが好ましく、3～10重量部用いることがより好ましい。ヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステルの使用量が、1重量部以上であることは、コーティング組成物がアルカリ下で十分な膨潤性および溶解性を示すことができるために好ましく、30重量部以下であれば、得られるコーティング紙が良好な耐水性を示すことができるので好ましい。なお、ここでハイドロゾルエマルジョンの不揮発分とは、エマルジョンに含まれる固形分のことで、具体的にはエマルジョンを105℃で1時間乾燥させたときの残分を意味する。

本発明において、エチレン性不飽和カルボン酸としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。このようなエチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、アルカリ下での膨潤性・溶解性に優れ、また共重合性にも優れる点で、メタクリル酸が好ましい。

エチレン性不飽和カルボン酸の使用量としては、ハイドロゾルエマルジョンの不揮発分100重量部に対し、5～30重量部用いることが好ましく、10～20重量部用いることがより好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸の使用量が5重量部以上であることは、コーティング組成物を塗布した紙がアルカリ下で十分な膨潤性および溶解性を示すことができるために好ましい。そしてその様にし得られたコーティング紙はリサイクル性に優れたものとなる。また、エチレン性不飽和カルボン酸の使用量が30重量部以下であることは、得られるコーティング紙が良好な耐水性を示すことができる点で好ましい。

本発明において、オルガノアルコキシシランは、ラジカル重合性不飽和結合を有し、かつ下記式（1）または（2）で表される化合物であることが好ましい。



前記式(1)および(2)において、Rは、ビニル基、(メタ)アクリロキシ基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基またはイソシアネート基等を有する有機基を表す。R'は、炭素数1~3の低級アルキル基を表す。Xは、ラジカル重合性不飽和結合を有する、メトキシ基またはエトキシ基を表す。

このようなラジカル重合性不飽和結合を有するオルガノアルコキシシランとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニルオルガノアルコキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルジメトキシシラン等のエポキシオルガノアルコキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトオルガノアルコキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、重合性の点で、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランが好ましい。

ラジカル重合性不飽和結合を有するオルガノアルコキシシランの使用量としては、ハイドロゾルエマルジョンの不揮発分100重量部に対し、0.1~10重量部用いることが好ましく、0.5~5重量部用いることがより好ましい。ラジカル重合性不飽和結合を有するオルガノアルコキシシランの使用量が、0.1重量部以上であれば、コロイダルシリカとの複合化が不十分となって耐水性が低下するといった問題が生じ難く、また10重量部以下であれば、重合の不安定化、凝集物の多発生、高粘度化等の問題が起こり難い。オルガノアルコキシシランの使用量が前記範囲内にあると、オルガノアルコキシシランがコロイダルシリカと複合体形成するのに有利であるので、コーティング組成物を塗布して得られるコーティング紙は、耐水性および耐溶剤性に優れる。

本発明においてはまた、ラジカル重合性不飽和結合を有さないオルガノアルコキシシランを使用することもできる。このようなオルガノアルコキシシランとしては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキ

シプロビルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロビルプロビルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロビルトリメトキシシラン等が例示される。

このようなラジカル重合性不飽和結合を有さないオルガノアルコキシシランの使用量としては、ハイドロゾルエマルジョンの不揮発分100重量部に対し、0.1～10重量部用いることが好ましく、0.5～5重量部用いることがより好ましい。

本発明のコーティング組成物は、他の任意成分をさらに含有することもできる。このような他の任意成分としては、例えば、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル、エチレン性不飽和カルボン酸およびラジカル重合性不飽和結合を有するオルガノアルコキシシランと共重合可能な単量体、架橋性単量体、界面活性剤、重合開始剤、連鎖移動剤、水性媒体、pH調整剤、増粘剤、凍結防止剤、消泡剤、防腐剤、フィラーなどの顔料、染料・着色顔料などの着色剤、紫外線吸収剤などの公知の添加剤などが挙げられる。これら成分は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

前記共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル分枝カルボン酸のビニルエステル(ベオバ)等のビニルエステル類、ビニルホスフェート、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、グリシジルメタアクリレート、2-ヒドロキシアリルアクリレート、アクリル酸アルコキシエチルなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、耐水性、光沢性の点で、スチレンを組み合わせることが好ましい。

架橋性単量体としては、例えば、重合性不飽和基を2個以上有する単量体などが好適に挙げられる。このような重合性不飽和基を2個以上有する単量体としては、例えば、ジビニル化合物、ジ(メタ)アクリレート化合物、トリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ジアリル化合物、トリアリル化合物、テトラアリル化合物などが挙げられ、より具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルアジペート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メ

タ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチルジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリットトリ (メタ) アクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルジシアヌレート、テトラアリルオキシエタンなどが好ましいものとして例示される。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。また、本発明においては、前記共重合性可能な単量体に加えてこれら架橋性単量体をさらに使用することもできる。

他の任意成分として使用可能な界面活性剤は、ここでは通常、乳化重合の際の乳化剤として機能するものである。このような界面活性剤としては、具体的には、通常のアニオン性またはノニオン性界面活性剤が挙げらる。さらに、このような界面活性剤として、耐水性を向上させる目的で、分子内にラジカル重合可能な不飽和基を1個以上有するものも使用することができる。これらの界面活性剤は、混合されて重合に用いられる。

界面活性剤の使用量としては、全単量体に対し、0.3~10重量%程度であることが好ましく、1.0~5.0重量%であることがより好ましい。界面活性剤の使用量が、0.3重量%以上であると反応系が凝集したり、反応が完結しなかったりするといった問題が生じ難く、10重量%以下であると反応系の粘度が高くなりすぎたり耐水性が低下したりするといった問題が生じ難い。

重合開始剤は、熱または還元性物質によってラジカル分解して単量体の付加重合を進行させるもので、例えば、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物およびアゾビス化合物などが挙げられる。より具体的には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、ロンガリット、メタ重亜硫酸ナトリウム、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。これらの重合開始剤は、遷移金属イオンを使用するが、該遷移金属イオンとしては、硫酸第二鉄、塩化第二銅、塩化第二鉄などが好ましい。

連鎖移動剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。このような連鎖移動剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド等の炭素数2～8のカルボン酸類、ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、ノルマルメルカプタン、チオグリコール酸、チオグリコール酸オクチル、チオグリセロール等のメルカプタン類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

水性媒体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水、アルコール系水溶液などが挙げられる。これらの中でも、取扱面、コスト面等の点で、水が好ましい。水としては、水道水、イオン交換水などのいずれであってもよい。

ハイドロゾルエマルジョン中のポリマーのガラス転移点 (T_g) は、0～100℃であることが好ましく、20～80℃であることがより好ましい。ガラス転移点が、0℃以上であれば、コーティング組成物を塗布して得られる被膜が粘着性を持つことにより耐ブロッキング性や耐汚染性が低下するといった問題が生じ難く、100℃以下であれば、造膜性が不良となって被膜の透明性が不良となるといった問題が生じ難い。

合成樹脂エマルジョンは、通常、造膜するために粒子間の融着という工程を経る。この融着が良好に行われ目視で均一に造膜する温度を最低造膜温度（以下「MFT」と称する）というが、このMFTは、ポリマーのガラス転移点 (T_g) に大きく影響を受け、 T_g が高いものは造膜し難くポリマー本来の物性を発揮し難いという性質を持つ。ところが、本発明においては、ハイドロゾルエマルジョンは、合成樹脂エマルジョンがアルカリにより中和されて得られたものであるので、中和により、エマルジョン粒子の表面が膨潤・溶解されている。このため、本発明においては、 T_g が高い場合であってもMFTはそれに応じて顕著に高くなることはないので、広範囲の T_g のものが使用できる。

(b) コロイダルシリカ

本発明において使用されるコロイダルシリカは、コロイド状に水に分散させた超微粒子シリカゾルであるのが好ましい。また、その一次粒子の粒子径は好ましくは5～20 nmであり、その粒形は好ましくは球状である。

本発明において、コロイダルシリカは、市販品であってもよく、またメタアルミン酸イオンなどの金属イオンにより表面処理されているものであってもよい。また、コロイダルシリカは、単分散のものであることができ、または、粒子が特殊処理により数珠状に連なったりもしくは分岐して繋がったものであることもできる。本発明においては、これらの中でも、メタアルミン酸イオンなどの金属イオンにより表面処理されているものが、混和安定性に優れている点で好ましい。

コロイダルシリカの使用量としては、ハイドロゾルエマルジョンの不揮発分100重量部に対し、10～200重量部用いることが好ましく、20～150重量部用いることがより好ましい。コロイダルシリカの使用量が、10重量部以上であれば、コーティング組成物を塗布することにより調製されたコーティング紙の光沢性、耐水性、インク受容性が良好となり、200重量部以下であれば、被膜の成膜性が良好であるのでコーティング組成物として機能しなくなるといった問題は生じ難い。コロイダルシリカの使用量が前記範囲内にあると、コーティング組成物を塗布してなる層は、インク受容性に優れ、さらに耐ブロッキング性、カレンダーリング加工の際の耐熱ブロッキング性にも優れる。

(c) コーティング組成物の製造方法

本発明のコーティング組成物は、前記した得られたハイドロゾルエマルジョンと、前記したコロイダルシリカとをそれぞれ所定量用いて、これらに公知の攪拌手段等を適用して均一に混合することにより、容易に製造することができる。本発明のコーティング組成物は、カルボキシル基とアルコキシシリル基とを有し諸物性に優れたハイドロゾルエマルジョンと、コロイダルシリカとが複合化しているため、物性が安定しており、また取扱性に優れる。

コーティング記録媒体

本発明の別の態様によれば、前記した本発明によるコーティング組成物を基材表面に塗布することにより得られたコーティング記録媒体が提供される。

本発明のコーティング組成物を基材表面に塗布する方法としては、慣用の塗工手段または仕上げ法を適宜選択して行うことができる。本発明によるコーティング記録媒体の基材としては、本発明のコーティング組成物を塗布することによりその基材表面に被膜を形成することができるものであれば、いずれの基材材料も使用可能である。従って、このような基材としては、例えば、紙、布、木材、金属板、プラスチック等の有機材料等が例示される。本発明においては、紙が好ましい。

[実施例]

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

重合缶に、水 100 重量部、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム 0.4 重量部およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0.2 重量部を仕込み、攪拌して溶解させ、75℃まで昇温し、これに 4%過硫酸カリウム 13 重量部と下記配合の乳化モノマー組成物を 2 時間にかけて滴下しながら重合反応を進行させ、滴下後 1 時間反応を熟成して、乳白色の合成樹脂エマルジョンを得た。

・乳化モノマー組成物

水	50 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.2 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.0 重量部
スチレン	5 重量部
メチルメタアクリレート	20 重量部
ブチルアクリレート	55 重量部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	5 重量部
メタクリル酸	15 重量部
ビニルトリエトキシシラン	2 重量部

この合成樹脂エマルジョンを攪拌しながら水 70 重量部を加え、粘度を下げた後、5 %水酸化ナトリウム水溶液 30 重量部を加えて、1 時間かけて中和し、ハイドロゾル化を行い、半透明の水溶液状のハイドロゾルエマルジョンを得た。

次に、粒子表面をアルミン酸イオンで処理したコロイダルシリカ 100 重量部を配合し、十分混合して、コーティング組成物を製造した。

実施例 2

実施例 1 において、乳化モノマー組成物の配合を下記の通りに変更した以外は実施例 1 と同様にした。

・乳化モノマー組成物

水	50 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.2 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.0 重量部
スチレン	3 重量部
メチルメタアクリレート	35 重量部
ブチルアクリレート	44 重量部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	8 重量部
メタクリル酸	10 重量部
ビニルトリエトキシシラン	2 重量部

実施例 3

実施例 1 において、乳化モノマー組成物の配合を下記の通りに変更した以外は実施例 1 と同様にした。

・乳化モノマー組成物

水	50 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.2 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.0 重量部
スチレン	10 重量部
メチルメタアクリレート	35 重量部

ブチルアクリレート	37重量部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	3重量部
メタクリル酸	15重量部
γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	2重量部

実施例 4

実施例 1 において、合成樹脂エマルジョンを中和し、ハイドロゾルエマルジョンとするためのアルカリを、水酸化ナトリウムの 5% 水溶液からアンモニア 5% 水溶液に代えた以外は実施例 1 と同様にした。

実施例 5

実施例 4 において、乳化モノマー組成物中のビニルトリエトキシシラン 2 重量部を 4 重量部にし、コロイダルシリカの配合量を 50 重量部に代えた以外は実施例 4 と同様にした。

実施例 6

実施例 4 において、乳化モノマー組成物の配合を下記の通りにし、コロイダルシリカを 150 重量部にした以外は、実施例 4 と同様にした。

・乳化モノマー組成物

水	50重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.2重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.0重量部
シクロヘキシルメタクリレート	10重量部
メチルメタアクリレート	50重量部
ブチルアクリレート	20重量部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	5重量部
メタクリル酸	15重量部
ビニルトリエトキシシラン	2重量部

実施例 7

実施例 4 において、乳化モノマー組成物の配合を下記の通りにした以外は、実施例 4 と同様にした。

・乳化モノマー組成物

水	5 0 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0 . 2 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1 . 0 重量部
メチルメタアクリレート	7 3 重量部
ブチルアクリレート	1 7 重量部
メタクリル酸	1 0 重量部
ビニルトリエトキシシラン	2 重量部

実施例 8

実施例 4 において、乳化モノマー組成物の配合を下記の通りにし、得られた合成樹脂エマルジョンにγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 2 重量部を配合した以外は実施例 4 と同様にした。

・乳化モノマー組成物

水	5 0 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0 . 2 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1 . 0 重量部
スチレン	2 0 重量部
メチルメタアクリレート	6 3 重量部
ブチルアクリレート	7 重量部
メタクリル酸	1 0 重量部

なお、実施例の各組成について表 1 に示した。ただし、共通する成分については省略した。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
スチレン	5	3	10	5	5	—	—	20
シクロヘキシルメタクリレート	—	—	—	—	—	10	—	—
メチルメタアクリレート	20	35	35	20	35	50	73	63
ブチルアクリレート	55	44	37	55	55	20	17	7
メタクリル酸	15	10	15	15	15	15	10	10
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5	8	3	5	5	5	—	—
ビニルシラン	2	2	2	2	4	2	2	2
アルカリ中和処理	アンモニア							
コロイダルシリカ	100	100	100	100	50	150	100	100

比較例 1

実施例 4 において、乳化モノマー組成物の配合を下記の通りにし、合成樹脂エマルジョンに対し、アルカリを用いて中和を行わず、ハイドロゾル化しなかった以外は、実施例 4 と同様にした。

・乳化モノマー組成物

水	50 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.2 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.0 重量部
スチレン	5 重量部
メチルメタアクリレート	25 重量部
ブチルアクリレート	65 重量部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	5 重量部
ビニルトリエトキシシラン	2 重量部

比較例 2

実施例 1 において、乳化モノマー組成物の配合を下記の通りにし、合成樹脂エマルジョンに対し、アルカリを用いて中和を行わず、ハイドロゾル化しなかった以外は、実施例 1 と同様にした。

・乳化モノマー組成物

水	50 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.2 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.0 重量部
スチレン	10 重量部
メチルメタアクリレート	32 重量部
ブチルアクリレート	43 重量部
メタクリル酸	15 重量部
ビニルトリエトキシシラン	2 重量部

比較例 3

実施例 1 において、合成樹脂エマルジョンに対し、アルカリを用いて中和を行わず、ハイドロゾル化しなかったこと、および、コロイダルシリカを配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にした。

比較例 4

実施例 1 において、乳化モノマー組成物の配合を下記の通りにし、コロイダルシリカを配合せず、アルカリを、水酸化ナトリウムの 5 % 水溶液からアンモニア 5 % 水溶液に代えた以外は、実施例 1 と同様にした。

・ 乳化モノマー組成物

水	5 0 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0. 2 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1. 0 重量部
スチレン	5 重量部
メチルメタアクリレート	3 5 重量部
ブチルアクリレート	4 5 重量部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	5 重量部
メタクリル酸	1 0 重量部

比較例 5

実施例 4 において、乳化モノマー組成物の配合を下記の通りにし、アルカリを、水酸化ナトリウムの 5 % 水溶液からアンモニア 5 % 水溶液に代えた以外は、実施例 4 と同様にした。

・ 乳化モノマー組成物

水	5 0 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0. 2 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1. 0 重量部
スチレン	1 0 重量部
メチルメタアクリレート	2 5 重量部

ブチルアクリレート

65重量部

ビニルトリエトキシシラン

2重量部

なお、比較例の各組成について表2に示した。ただし、共通する成分については省略した。

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
スチレン	5	10	5	5	10
シクロヘキシルメタクリレート	—	—	—	—	—
メチルメタアクリレート	25	32	20	35	25
ブチルアクリレート	65	43	55	45	65
メタクリル酸	—	15	15	10	—
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5	—	5	5	—
ビニルシラン	2	2	—	—	2
アルカリ中和処理	処 理 な し				アンモニア
コロイダルシリカ	100	100	0	0	100

各実施例および比較例のコーティング組成物について、以下の評価試験を行った。

耐水性評価試験

ガラス板に、各コーティング組成物を0.3 mmの溝を持ったコーター（アプリケーター）にて塗工し、105℃×5分乾燥させ、ガラス板上にフィルム（塗膜）を形成させた。このフィルム（塗膜）を水中に浸漬し、1時間後の状態を観察し、以下の基準にて評価した。

- ： フィルムは溶けず、ガラス板から剥がれない状態
- △： フィルムは溶けていないが、一部ガラス板から剥がれている状態
- ×： フィルムが溶けているか、ガラス板から剥がれている状態

アルカリ溶解性評価試験

耐水性評価試験と同様にしてガラス板上にフィルム（塗膜）を形成させた。このフィルム（塗膜）を水酸化ナトリウム10%水溶液中に浸漬し、30分後の状態を観察し、以下の基準にて評価した。

- ： フィルムが溶けている、あるいはガラス板から剥がれている状態
- △： フィルムは溶けていないが、一部ガラス板から剥がれている状態
- ×： フィルムは溶けてなく、ガラス板からも剥がれない状態

耐熱性評価試験

上質紙に、各コーティング組成物をワイヤーコーターNo. 10にて塗工し、105℃で3分間乾燥させ、塗工紙を作製した。塗工紙の塗工面を合わせ、そのまま、東洋精機（株）製の熱傾斜試験機（TYPE HG-100）を用いて200℃で、10秒間、1kgで熱プレスをかけた。プレス後、合わせた面を引き剥がし、状態を観察し、以下の基準にて評価した。

- ： ブロッキングすることなく、剥がれた状態
- ×： ブロッキングを起こし、剥がれない状態

光沢性評価試験

30cm四方の黒色塩ビタイルに各コーティング組成物15ml/m²を塗工し、80℃で10分間乾燥させた後、東京電色（株）光沢度計（MODEL TC-108D）を用いて60度鏡面光沢度を測定した。

以上の評価結果を、表3および表4に示した。

表 3

評 価 試 験	実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	実 施 例 4	実 施 例 5	実 施 例 6	実 施 例 7	実 施 例 8
耐 水 性	○～△	○～△	○～△	○	○	○	○	○
アルカリ溶解性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 熱 性	○	○	○	○	○	○	○	○
光 沢 度	6 8	6 4	6 2	6 4	6 2	6 1	6 1	6 3

表 4

評価試験	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
耐水性	△	×	×	△	○
アルカリ溶解性	×	△	△	○	×
耐熱性	○	○	×	×	○
光沢度	56	55	56	58	56

請 求 の 範 囲

1. カルボキシル基およびアルコキシシリル基を有する合成樹脂粒子を水に分散させてなる合成樹脂エマルジョンを、アルカリによって中和することにより得られたハイドロゾルエマルジョンと、

コロイダルシリカと、

を含んでなる、コーティング組成物。

2. 合成樹脂エマルジョンの合成樹脂粒子が、さらにヒドロキシル基を有する、請求項1に記載のコーティング組成物。

3. ハイドロゾルエマルジョン中のポリマーのガラス転移点 (T_g) が、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ である、請求項1または2に記載のコーティング組成物。

4. 合成樹脂エマルジョンが、(メタ) アクリル酸アルキルエステルと、エチレン性不飽和カルボン酸と、ラジカル重合性不飽和結合を有するオルガノアルコキシシランとを少なくとも用いて、これらを乳化重合させることにより得られたものであるか、または、(メタ) アクリル酸アルキルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸とを少なくとも用いて、これらを乳化重合させた後、これにラジカル重合性不飽和結合を有さないオルガノアルコキシシランを混合することにより得られたものである、請求項1～3のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

5. エチレン性不飽和カルボン酸の使用量が、ハイドロゾルエマルジョンの不揮発分100重量部に対し5～30重量部である、請求項4に記載のコーティング組成物。

6. オルガノアルコキシシランの使用量が、ハイドロゾルエマルジョンの不揮発分100重量部に対し0.1～10重量部である、請求項4または5に記載のコーティング組成物。

7. コロイダルシリカの使用量が、ハイドロゾルエマルジョンの不揮発分100重量部に対し10～200重量部である、請求項1～6のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

8. 請求項1～7のいずれか一項に記載のコーティング組成物を基材表面に

塗布することにより得られた、コーティング記録媒体。

9. カルボキシル基およびアルコキシシリル基を有する合成樹脂粒子を水に分散させてなる合成樹脂エマルジョンを用意し、

該合成樹脂エマルジョンをアルカリによって中和することにより、ハイドロゾルエマルジョンを形成し、

該ハイドロゾルエマルジョンとコロイダルシリカとを混合すること、を含んでなる、コーティング組成物の製造方法。

10. 前記合成樹脂エマルジョンが、(メタ) アクリル酸アルキルエステルと、エチレン性不飽和カルボン酸と、ラジカル重合性不飽和結合を有するオルガノアルコキシシランとを少なくとも用いて、これらを乳化重合させることによって得られたものである、請求項9に記載の製造方法。

11. 前記合成樹脂エマルジョンが、(メタ) アクリル酸アルキルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸とを少なくとも用いて、これらを乳化重合させた後、これにラジカル重合性不飽和結合を有さないオルガノアルコキシシランを混合することによって得られたものである、請求項9に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ C09D133/06, 143/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁶ C09D133/06, 143/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 54-81338, A (Shikoku Kaken Kogyo K.K.), 28 June, 1979 (28.06.79), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 55-66940, A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 20 May, 1980 (20.05.80), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 54-30225, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 March, 1979 (06.03.79), Claims (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 1999 (03.12.99)

Date of mailing of the international search report
14 December, 1999 (14.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05793

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl⁶ C09D133/06, 143/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl⁶ C09D133/06, 143/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 54-81338, A (四国化研工業株式会社), 28. 6 月. 1979 (28. 06. 79), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1-11
A	JP, 55-66940, A (大日本インキ化学工業株式会社), 20. 5月. 1980 (20. 05. 80), 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-11
A	JP, 54-30225, A (日立化成工業株式会社), 6. 3 月. 1979 (06. 03. 79), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 12. 99

国際調査報告の発送日

14.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V 9734